

公開特許公報



特許願

昭和50年9月30日

特許庁長官 芹並 英年 沢

1. 発明の名称 マツラ シ セイホウ
抄合せ紙の製法

2. 発明者

住所 東京都北区新宿吉川町1番地
氏名 間部 勝 5-10-304
(ほか2名)

3. 特許出願人

住所 東京都中央区京橋三丁目三番地
名前 ハマノ工業株式会社
(氏名) ハマノ 一郎
代表者 佐野 一郎

4. 代理人 T107

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
日本自動車会館
氏名 507番外医士 小田島 平吉
電話 585-2256 (ほか1名)

⑪特開昭 52-42908

⑬公開日 昭52(1977)4.4

⑫特願昭 50-117165

⑭出願日 昭40(1965)9.30

審査請求 未請求 (全9頁)

序内整理番号

7152 35

⑮日本分類

39 C1

⑯Int.CI:

D01F 11/04

D01F 11/08

識別
記号

明細書

1. 発明の名称

抄合せ紙の製法

2. 特許請求の範囲

紙力増強剤を含有する複数匹を抄合せて抄合せ紙を製造するに際し、アニオニン性紙力増強剤含有複数匹とカチオン性紙力増強剤含有複数匹とを抄合せることを特徴とする抄合せ紙の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はたとえば板紙類の如き抄合せ紙の製法に関する。更に詳しくは、紙力増強剤を含有する複数匹を抄合せて抄合せ紙を製造するに際し、アニオニン性紙力増強剤含有複数匹とカチオン性紙力増強剤含有複数匹とを抄合せることにより、抄合せ紙を形成する単位紙層間の剥離強度が顕著に改

善された抄合せ紙を提供できる抄合せ紙の製法に関する。

抄合せ紙は2枚以上よりなる複数匹を抄合わせて製造される故で、構造上その単位紙層間に纏縫のかみ合いが不充分且つ不均一となりこの部分で割がれやすいという欠点を有している。

この欠点は、例えば、抄合せ紙を印刷するときに、インキのタフタによって単位紙層間の部分的な剥離状態を招来して、印刷面の不均一現象である“火ぶくれ”を生じたり、或は製造加工のときに割り切れる際、機械によつてうける剪断力により“ねがれ”を生じて商品の品質を損うというような欠陥を生じるために、業界ではこの技術的課題の解決に大きな関心を持つているが、未だ充分満足し得る解決はなされていない。

上記技術的課題の解決のための従来提案は、炒合せに際して、単位混紙凹の炒合わせ面の片面もしくは両面に接着剤を施したのち炒合わせ、形成された炒合わせ紙を圧縮、加熱乾燥して層間剥離強度を向上させようという技術的思想に基いている。斯かる接着剤としては、謹粉の樹化謹粉、謹粉粉末の水性懸濁液、ポリビニルアルコールの水溶液もしくはその粉末の水性懸濁液、ポリアクリルアミド水溶被などのほかに、たとえば、特開昭48-6004号には、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ステレン、アクリロニトリル、塩化ビニル、ブタジエン、クロロブレンなどの乳化重合もしくは懸濁重合方式による重合体もしくは共重合体のエマルジョンもしくはラテックスが、又、特開昭48-10305

号には、ポリアクリルアミドのカチオン変性物やエボキシ化ポリアミドポリアミンとアクリルアミドとのグラフト共重合体の如き水溶性熱硬化性カチオン系樹脂と謹粉との分散被が、更に又、特開昭48-10306号にはエボキシ化ポリアミドポリアミン又はポリアクリルアミドのホフマン分解物か、又々、提案されている。

これら従来提案において共通するのは、上述の通り、単位混紙凹の炒合わせ面の片面もしくは両面にこれら接着剤を施して炒合わせるという技術的思想である。更に、このような従来法においては、接着剤の賦与操作及び焼成が複雑なほかに炒合せに際してこれら接着剤が炒合せ面から単位混紙凹内部へ吸引されて移行するのを防止しなければ充分な層間剥離強度の向上は認めないため、煩

雜且つ往々柔軟な操作が要求される不利益もある。

本発明者等は炒合せ紙製造における層間剥離強度の改善について研究の結果、上記のよう従来法の技術的思想とは全く異つて、アニオニ性粘力増強剤含有混紙凹を炒合わせること、換言すれば、炒合せ面においてイオン的に異なる粘力増強剤が接触するよう混紙凹を炒合わせることによつて、各ある操作で、確実に改善された層間剥離強度の向上が達成できることを見出した。

この達れた剥離強度向上の理由は明らかではないが、従来提案の技術思想とは全く異なり、炒合せ時に、炒合せ界面において、イオン的に異なる粘力増強剤が接触し、互いに作用し合つて、その場に於て、コロイド凝聚体が主として該界面

付近で形成されること、及びこのその場で形成されるコロイド粒子の適切なサイズ及びコロイド凝聚体の界面紙凹縫隙の抱き込み作用などが好都合に併起することが、主な原因となつてゐるものと推測している。勿論、本発明はこのような機械推動によつて決定されるものではなく、既に示す比較例の結果と対比して容易に理解できるように、全く予想外の改善が達成される。

従つて、本発明の目的は改善された剥離強度を有する炒合せ紙の改善された製法を提供するにある。

本発明の上記目的及び更に多くの他の目的及び利点は、以下の記載から一層明らかとなるであろう。

本発明方法においては、炒合わされる混紙凹の

原料は問質でも異質であつても差支えない。たとえば、皮ホール改紙バルブからの墨紙匹同様の組合せ、或は又、墨クラフトバルブからの墨紙匹と皮ホール改紙バルブからの墨紙匹との組み合わせや、アスペクト墨紙匹と皮ホール改紙バルブからの墨紙匹との組み合わせ、等のように異質原質からの墨紙匹の組み合わせでもよい。

墨紙匹に威力増強剤を含有せしめるのは、抄合せ前の注意の工程で行うことができる。好ましくは墨紙匹形成中もしくは形成前の紙片スラリーに含有せしめるように添加するのが好ましい。墨紙匹を成形し、例えばヒーターもしくはチエスト内等のように、バルブ構造が大量の水中に應遇されている状態の適当箇所で、威力増強剤を添加し、

次いで錠版アルミニウムなどの定着剤で紙料に定着させる様様がとくに好ましい。追ひならば、抄合せ直前に例えばスプレイなどの手段で抄合せ界面に施すこともできる。

本発明方法においては、上記のようにして形成されたアニオン性威力増強剤含有墨紙匹とカチオン性威力増強剤含有墨紙匹とを抄合せる。2層を越える多層を抄合わせる場合には、必ずしも、アニオン性威力増強剤含有墨紙匹をカチオン性威力増強剤含有墨紙匹とを交互に抄きわせる必要はなく、これらイオン的に異なるタイプの威力増強剤含有墨紙の一方の被取層と他方の一層とを交互に抄合せたり、両方の被取層を交互に抄合せたりすることができる。更に又、最も耐層間剥離強度の要求される部位についてのタ一層ずつを交

互に抄合わせるようによることもできる。これらは、抄合わされる墨紙匹の種類、厚み、抄合せ紙の使用目的、品質威力増強剤の種類及び組み合わせなどにもよつて、適当に選択して行うことができる。

本発明方法で用いるアニオン性威力増強剤及びカチオン性威力増強剤として公知の種々の威力増強剤を選択利用できる。更に、アニオン性威力増強剤含有墨紙はイオン的にアニオン性の威力増強剤が主役を占めるものであればよく、カチオン性の他の威力増強剤の副次性を含有して差支えない。同様にカチオン性威力増強剤含有墨紙についても副次性のアニオン性の他の威力増強剤の副次性を含有することができる。いづれにせよ、抄版に際して界面において、イオン的に異なる紙

力増強剤が作用し合つて、所望程度に耐層間剥離強度を増大し得るものであればよい。

本発明で利用するアニオン性威力増強剤としては、組成構造中に、たとえばカルボキシル基やスルホン基のようなアニオン性の基もしくはこれらの基を含有するアニオン性威力増強剤をあげることができる。このようなアニオン性威力増強剤の例としては、ポリアクリルアミド、ポリメチルメタアクリルアミドの部分加水分解物、それ等のスルホメナカル化物；アクリルアミド、メチルメタアクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の直合性不饱和酸の單一又はそれ等の混合モノマーとの共重合体類；およびアクリルアミド系モノ

マーとアクリルニトリル、メタアクリルニトリル、アクリル酸エステル類と前記高分子不飽和樹脂よりなる共重合体などをあげることができる。これらの中て、とくに好みしいアニオン性粘力増強剤としては、ポリアクリルアミド水分散液(＝ポリアクリルアミド-アクリル酸塩共重合体)およびポリアクリルアミド-アクリル酸塩-アクリルニトリル共重合体を、カテオン性粘力増強剤としては、組成中に、たとえばアミノ基、イミノ基、4-ヒドロキシアルキル基などの如きカテオン性の基を含有するカテオン性粘力増強剤をあげることができる。このようなカテオン性粘力増強剤の例としては、カテオン変性尿素-ホルマリン系樹脂、ポリアミドポリアミン共重合体、ポリアクリルアミド・ビニルアミン共重合体、ビニル化変性樹脂、

ポリアクリルアミドもしくはこれを主成分とする共重合体のマンニッヒ変性樹脂及びこれら共重合体のホフマン分解物、ポリエチレンイミン、カチオン化繊粉などをあげることができる。これらの中で、とくに好みしいカチオン性粘力増強剤としては、ポリアクリルアミド又はポリアクリルアミド-アクリル酸-アクリルニトリル共重合の各マンニッヒ変性体およびポリアクリルアミド、ビニルアミン共重合体、ビニル化変性体、ポリアミドポリアミン共重合体を挙げることが出来る。

本発明方法の実施に際して、上記例示の如きアニオン性粘力増強剤を炒合せるべき量に含有せしめる場合に、硫酸アルミニウムの如き定着剤を用いて、これら紙力増強剤を定着させるが、この定着剤の量は、 $\text{pH } 4 \sim 6$ 程度の条件を満足す

る量で用いるのがよく、 $\text{pH } 5 \sim 6$ 程度がとくに好みしい。アニオン性粘力増強剤を含有せしめる量は適当に変更でき、たとえば、パルプ絶乾重量に基づいて、紙力増強剤約0.2～約2%程度(固形分として)、一層好みしくは約0.3～約0.8程度である。又、上記例示の如きカテオン性粘力増強剤を炒合せるべき量に含有せしめる場合には定着剤を利用する必要はない。初め、用いても差支えない。たとえば、カチオン化率の小さい粘力増強剤を用いる場合、一例をあげると、ポリアクリルアミドのマンニッヒ変性体を用いる場合、アミド基に対する変性率が10モル%以下のように既成的カチオン化率が小さい変性樹脂の際には、例えば $\text{pH } 5 \sim 6$ 程度となる量で硫酸アルミニウムの如き定着剤を利用することが好みしい。カ

テオン性粘力増強剤を含有せしめる量については、上記アニオン性粘力増強剤に関するべたと同様な量を示すことができる。

尚、炒合せるべきアニオン性粘力増強剤含有量とカテオン性粘力増強剤含有量との比が、夫々、含有する粘力増強剤の量の場合は適当に変更できるが、好みしくは2:8～8:2(パルプ絶乾重量に基づいた粘力増強剤の固形分としての含有量)、一層好みしくは4:6～6:4程度である。

次に、実施例により、本発明方法実施の例を示す。尚、以下の実施例に用いた粘力増強剤は下表1の通りである。

表 1

I アニオン性紙力増強剤

番	記号	名 称
1	P-AAM-AAc-Na	ポリアクリルアミド-アクリル酸塩(=ポリアクリルアミド加水物)
2	P-AAM-AAc	ポリアクリルアミド-アクリル酸共重合体
3	P-AAM-AN-AAc-Na	ポリアクリルアミド-アクリルニトリル-アクリル酸塩共重合体
4	P-AAM-MMA-MMAcNa	ポリアクリルアミド-メチルメタアクリル酸エステル-メチルメタアクリル酸塩共重合体
5	P-AAM-MMAc	ポリアクリルアミド-メチルメタアクリル酸共重合体
6	P-AAM-MaNa	ポリアクリルアミド-マレイン酸塩共重合体
7	St-COOH	酸化樹脂

II カテオニ性紙力増強剤

番	記号	名 称
1	P-AAM-ManB	ポリアクリルアミド-マンニッヒベース共重合体
2	P-AAM-AN-AAcNa-ManB	ポリアクリルアミド-アクリロニトリル-アクリル酸塩-マンニッヒベース共重合体
3	P-AAM-HoffB	ポリアクリルアミド-ホフマンベース共重合体
4	P-AAM-VAMN-4	ポリアクリルアミド-ヴィニルアミン4級塩共重合体
5	P-AMD-PAMN-4	ポリアミド-ポリアミン4級塩共重合体
6	P-BT1MN	ポリエチレンイミン
7	C-uTea	カテオニ化尿素樹脂

実施例1～16及び比較例1～6

カナジアンスタンダードフリーネス370の酸
ボル改性パルプの3%ストラリーを一定量カップ
にとりこの中に含有されるパルプ乾燥量に対して
0.5%の固形分に相当するアニオン性紙力剤ボリ
マーを添加し、次いで硫酸アルミニウムを用いて
 $\text{pH} 5.5$ にして定着した。所用硫酸アルミニウム
はAl₂(SO₄)₃ 18H₂Oとしてパルプあたり
0.75%であった。

同様にして0.5%の固形分に相当する各カテオ
ン性底増強剤を添加したものと準備した。

別にカテオン性紙力剤のみで硫酸アルミニウム
を加えないものと硫酸アルミニウムのみで紙力增
強剤を添加していない对照(プランク)を準備し

た。

これ等のストラリーを手抄きタッピマシンで抄紙
し試験紙を調整した。その際始めアニオン性紙力
増強剤をえたものを通常の通り抄紙したあとこ
れをひげておきカテオン性紙力増強剤をえたも
のを抄紙した(即ち相互には逆紙面である)。
之に重ねて上下に各枚の口紙をおいて金属フレー
トにはさみ、6% / cdで5分プレスして排水した
のち105℃で4分間油圧ドライヤーで乾燥した。
抄合にせぬの各種紙は米坪量を60g/m²に設定

した。

この抄合せ試験紙を一昼夜20℃60%RHの中
に放置して調査したのちJISの品質規格にもと
づき崩壊強度を測定した。

アニオン性、およびカテオン性紙力剤の組合せ

及び測定結果を下表2、3に示す。

いずれも本発明にもとづく場合顯著な剥離強度を
示すことがわかる。

表 2

番	組合せ 1層 2層	米坪量/m ²	剝離強度kg/cm	効果比	
				対照例	ブランク
比較例 1	1 - 1 × 1 - 1	1 1 8	8.3	1 0 0	1 3 6
〃 2	1 - 3 × 1 - 3	1 1 8	8.9	1 4 6	
〃 3	1 - 1 × 1 - 1	1 1 7	1 5.9	2 6 1	
〃 4	1 - 4 × 0 - 4	1 1 5	1 6.1	2 6 4	
実施例 1	1 - 3 × 0 - 1	1 1 6	2 1.5	3 5 8	
〃 2	〃 2	1 1 6	2 4.4	4 0 0	
〃 3	〃 3	1 1 5	2 8.5	4 6 8	
〃 4	〃 4	1 1 5	2 2.3	3 6 6	
〃 5	〃 5	1 1 7	2 5.1	4 1 2	
〃 6	〃 6	1 1 6	2 0.7	3 4 0	
〃 7	〃 7	1 1 7	1 9.0	3 1 0	
実施例 8	1 - 3 × 1 - 2	1 1 8	2 2.6	3 8 0	
実施例 9	〃 × 0 - 4	1 1 8	2 1.6	3 6 0	

表 1 カチオン性紙力増強剤含有量試験の調整に際して、
定着用（成型アルミニウム）を使用せず。

表 3

番	組合せ 1層 2層	米坪量/m ²	剝離強度kg/cm	効果比	
				対照例	ブランク
比較例 5	1 - 3 × 1 - 3	1 3 7	9.6	1 4 1	
比較例 6	1 - 3 × 1 - 3	1 3 7	1 3.9	2 0 4	
実施例 10	1 - 1 × 1 - 3	1 3 8	2 7.9	4 1 0	
〃 11	2 "	1 4 1	2 5.2	3 7 0	
〃 12	3 "	1 4 0	3 3.3	4 9 0	
〃 13	4 "	1 3 8	2 3.2	3 4 1	
〃 14	5 "	1 3 7	2 4.5	3 6 0	
〃 15	6 "	1 3 7	2 4.8	3 6 5	
〃 16	7 "	1 3 8	2 0.4	3 0 0	

次に抄合せせる紙の種類をかえて実施例1と同じ
様の試験を行つた結果を下表4に示す。

表 4

名	抄合せの組合せ 1層 2層	紙力増強用組合せ 1層 2層	粗織密度 g/cm ²	効果比 (プランクを100として)	
				1層	2層
対照例	皮ボール改紙バルブ×皮ボール改紙バルブ	プランク	8.0	100	
実施例17	〃 〃	1-3×1-3	32.8	410	
対照例	晒クラフトバルブ×皮ボール改紙バルブ	プランク	7.2	100	
実施例18	〃 〃	1-3×1-3	23.0	320	
対照例	未晒クラフトバルブ×皮ボール改紙バルブ	プランク	7.8	100	
実施例19	〃 〃	1-3×1-3	23.8	305	
対照例	晒クラフトバルブ×中性生糊紙ソーダバルブ	プランク	6.5	100	
実施例20	〃 〃	1-3×1-3	23.4	360	
対照例	皮ボール改紙バルブ×(皮ボール改紙バルブ+新聞改紙バルブ)	プランク	7.4	100	
実施例21	〃 〃	1-3×1-1	※-2-(20.0)	※-2-(270)	
対照例	晒クラフトバルブ×()	プランク	6.8	100	
実施例22	〃 〃	1-3×1-1	※-2-(17.3)	※-2-(255)	
対照例	アスペクト×皮ボール改紙バルブ	プランク	16.5	100	
実施例23	〃 〃	1-3×1-3	14.6	224	

※-1

皮ボール改紙バルブと新聞改紙バルブを
1:1で混合調整したバルブ。

※-2-()は、その装置に達したときに、底層内剥離を生じて、
抄合せ部は剥離を生じなかつたことを示す。従つて、紙層間
剥離の測定は発現出来なかつた。

手続補正書

昭和50年11月6日

5. 添付書類の目録

1. 明細書 1通
2. 委任状及その証文 1通
3. 試験証書及びその証文 各1通
4. 保特及び法人登録証並びにこれらの証文 各1通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者 カンカン ポリキリ
住所 東京都品川区東大井 8丁目3番4号
氏名 クトウ カズオ

クラフ オオバサカ
住所 埼玉県所沢市大学東和 63番2号1-503
氏名 タベラ トシヒロ


(2) 特許出願人

住所
名称
(氏名)
代表者
国籍

(3) 代理人

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
日本自動車会館
氏名(6314)井端士 栄輔秀夫


特許庁長官 斎藤英雄 殿

5. 事件の表示

昭和50年特許出願117165号

2. 発明の名称

抄合せ紙の複数

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 東京都中央区京橋三丁目3番地
名前 ハマノ工業株式会社
(氏名)

4. 代理人

〒107
住所 東京都千代田区永田町1丁目9番15号
日本自動車会館
氏名(6307)井端士 小田島 平吉
住所 同上
氏名(6314)井端士 栄輔秀夫


5. 補正命令の日付

昭和50年11月6日(開示日)

6. 補正の対象

明細書の「各の」を「各枚の」に改め

7. 補正の内容



1) 明細書第12頁3行目に、「ポリエチレンイミン」とある前に、

「アクリルアミド-ジアリルアミン共重合
体及びその四级化物、」

と加入する。

2) 明細書第18頁7行目に、「各枚の」とあるを、

「各枚の」

と訂正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.